



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication: **0 486 333 B1**

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

④⑤ Date de publication de fascicule du brevet: **14.12.94** ⑤① Int. Cl.⁵: **C07C 19/08, C07C 17/20**

②① Numéro de dépôt: **91402668.7**

②② Date de dépôt: **07.10.91**

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

⑤④ Procédé de fabrication du tétrafluoro-1,1,1,2-éthane.

③③ Priorité: **13.11.90 FR 9014043**

④③ Date de publication de la demande:
20.05.92 Bulletin 92/21

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
14.12.94 Bulletin 94/50

⑤④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités:
EP-A- 0 331 991 WO-A-90/08755
FR-A- 2 014 711 FR-A- 2 433 500
US-A- 3 787 331 US-A- 3 793 229
US-A- 4 147 733

⑦③ Titulaire: **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

⑦② Inventeur: **Cheminal, Bernard**
"La Rivière",
Orlénas
F-69530 Brignais (FR)
Inventeur: **Lacroix, Eric**
52 Rue Laennec
F-69008 Lyon (FR)
Inventeur: **Lantz, André**
Domaine de la Hêtraie
F-69390 Vernaison (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne la fabrication du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane par fluoration catalytique du chloro-1-trifluoro-2,2,2-éthane en phase gazeuse à l'aide d'acide fluorhydrique.

5 Le tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (connu dans le métier sous la désignation F134a) est un composé potentiellement intéressant pour remplacer le dichlorodifluorométhane (F12) actuellement utilisé comme fluide frigorigère, mais suspecté de contribuer à l'affaiblissement de la couche d'ozone stratosphérique. On recherche donc actuellement des procédés économiques pour produire industriellement le F134a, l'un de ceux-ci étant la fluoration du chloro-1-trifluoro-2,2,2-éthane (connu dans le métier sous la désignation

10 F133a).

La fluoration catalytique d'hydrocarbures chlorés ou bromés en phase gazeuse au moyen d'acide fluorhydrique est une méthode connue d'accès aux hydrocarbures fluorés.

Ainsi, dans le brevet US 2 744 147, on a décrit un catalyseur à base d'alumine promu par un métal (cobalt, nickel ou chrome) et son utilisation en lit fluidisé pour la fluoration d'haloalcane à une température

15 comprise entre 180 et 425 °C. Ce brevet vise plus spécialement la fluoration des haloalcane comportant 1 ou 2 atomes de carbone dont l'un au moins porte au moins deux atomes d'halogène ayant un numéro atomique égal ou inférieur à 35, l'un au moins de ces atomes d'halogène étant le chlore ou le brome.

Il en est de même dans le brevet US 2 744 148 qui décrit un catalyseur à base d'alumine promu par un métal (chrome, cobalt, nickel, cuivre ou palladium) et son emploi pour la fluoration d'haloalcane en

20 produits hautement fluorés. Ce brevet décrit aussi un procédé pour activer le catalyseur et convertir une partie de l'alumine en fluorures d'aluminium basiques.

Aucune indication n'est fournie dans ces brevets US en ce qui concerne la durée de fonctionnement dans le temps de ces formules catalytiques. De plus, aucun exemple ne décrit la fluoration du chloro-1-trifluoro-2,2,2-éthane, une fluoration qui présente la particularité d'être une réaction équilibrée conduisant à

25 des conversions partielles de la matière première et dans laquelle, par ailleurs, la formation de composés insaturés engendre des phénomènes d'encrassement des catalyseurs par dépôt de coke, ce qui nuit à leur durée de vie.

Le brevet US 3 514 253 décrit des catalyseurs à base de fluorure d'aluminium imprégnés de sels de cuivre, cobalt, chrome ou nickel et leur utilisation dans la fluoration de composés aromatiques (trichlorobenzène) ou cycliques (octachlorocyclopentène).

30 Le procédé de fluoration décrit dans le brevet US 4 147 733 pour la fabrication du trifluoro-1,1,1 éthane ou du difluorométhane en présence de fluorures d'aluminium, chrome et/ou nickel, est caractérisé en ce que l'on additionne de la vapeur d'eau aux réactifs. Ce procédé ne s'applique pas au tétrafluoro-1,1,1,2 éthane dont le précurseur chloré (chloro-1 trifluoro-2,2,2 éthane) peut réagir avec l'eau dans les conditions

35 opératoires décrites.

Le brevet FR 2 014 711 revendique un procédé de fluoration des haloalcane, tout spécialement celle du trichloro-1,1,2 trifluoro-1,2,2 éthane en dichloro-1,2 tétrafluoro-1,1,2,2 éthane symétrique à l'aide d'un catalyseur constitué de fluorure d'aluminium et de faibles quantités de composés du fer, du chrome et éventuellement du nickel ; ce catalyseur convient également à la chlorofluoruration de l'éthylène. Dans la

40 première réaction, le catalyseur $\text{NiF}_2/\text{AlF}_3$ s'avère plus actif que le catalyseur mixte : $(\text{NiF}_2 + \text{CrF}_3)/\text{AlF}_3$ (voir les essais n° 2 et 6 du tableau 1 de la page 9). Pour le même type de fluoration, le brevet US 3 793 229 décrit l'emploi de catalyseurs au zinc, chrome et nickel supporté sur AlF_3 , et le brevet US 3 787 331 celui de catalyseurs au manganèse, chrome et éventuellement nickel supportés sur AlF_3 . Aucun de ces trois brevets ne fait mention de la réaction de fluoration du chloro-1-trifluoro-2,2,2 éthane.

45 La demande de brevet WO 89/10341 revendique un procédé de fluoration de composés saturés ou insaturés en présence d'un catalyseur à base d'alumine très pure (contenant moins de 100 ppm de sodium, et poreuse) servant de support à des fluorures métalliques (nickel, cobalt, fer, manganèse, chrome, cuivre ou argent). Cette technique, qui exige un catalyseur de haute pureté, conduit en particulier à des sélectivités en tétrafluoro-1,1,1,2 éthane élevées mais souvent inférieures à 97,5 % et à une productivité souvent

50 inférieure à 65 g/heure par litre de catalyseur.

Dans le brevet SU 466 202 est décrite une méthode de fluoration du chlorure de vinyle en présence d'un catalyseur constitué de fluorure d'aluminium, de fluorure de nickel et d'oxyde de chrome. Aucune mention n'est indiquée sur la préparation du catalyseur, sa durée de vie, ni surtout sur son activité dans la synthèse du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane.

55 Les demandes de brevet EP 0 328 127 et 0 331 991 concernent spécifiquement la fabrication du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane par fluoration catalytique du chloro-1-trifluoro-2,2,2 éthane en phase gazeuse à l'aide d'acide fluorhydrique. Selon le document EP 0 328 127 on opère en présence d'oxygène et utilise un catalyseur comprenant un métal choisi dans le groupe constitué par Co, Mn, Ni, Pd, Ag et Ru sur un

support de fluorure d'aluminium. Dans le procédé du document EP 0 331 991 on utilise un catalyseur comprenant un métal des groupes VIII, VIIB, IIIB, IB ou un métal ayant un numéro atomique de 58 à 71, sur un support de fluorure d'aluminium ou de charbon. L'exemple 5 de ce dernier document montre qu'avec un catalyseur au nickel, à 350 °C avec un temps de contact de 30 secondes et un rapport molaire HF/F133a de 10, le taux de conversion du F133a n'est que de 8 % et la sélectivité en F134a de 86,3 % seulement ; une augmentation de la température (400 et 425 °C dans les exemples 6 et 7) améliore le taux de conversion du F133a, mais ne modifie pas sensiblement la sélectivité en F134a qui reste à environ 85 %.

La demande de brevet WO90/08755 décrit un procédé catalytique pour la préparation du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane par réaction du trichloroéthylène avec HF dans un réacteur unique alimenté en trichloroéthylène et en chloro-2 trifluoro-1,1,1 éthane recyclé. Le catalyseur comprend au moins un métal choisi parmi le chrome, les métaux des groupes VIII, VIIB, IIIB, IB et les métaux ayant un numéro atomique allant de 58 à 71, ledit métal étant de préférence déposé sur un support de fluorure d'aluminium ou de charbon.

Il a maintenant été trouvé qu'on peut obtenir une sélectivité en F134a très élevée (proche de 100 %) en utilisant un catalyseur mixte à base de nickel et de chrome.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (F134a) par fluoration catalytique du chloro-1 trifluoro-2,2,2 éthane (F133a) en phase gazeuse à l'aide d'acide fluorhydrique anhydre, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur mixte composé d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

Ce catalyseur peut être préparé de façon connue en soi à partir d'une alumine activée. Celle-ci peut dans une première étape être transformée en fluorure d'aluminium ou en mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine, par fluoration à l'aide d'air et d'acide fluorhydrique, le taux de transformation de l'alumine en fluorure d'aluminium dépendant essentiellement de la température à laquelle est effectuée la fluoration de l'alumine (en général entre 200 et 450 °C, de préférence entre 250 et 400 °C). Le support est ensuite imprégné à l'aide de solutions aqueuses de sels de chrome et de nickel ou à l'aide de solutions aqueuses d'acide chromique, de sel de nickel et de méthanol (servant de réducteur au chrome).

Comme sels de chrome et de nickel, on préfère utiliser les chlorures, mais on peut aussi employer d'autres sels tels que, par exemple, les oxalates, formiates, acétates, nitrates et sulfates ou le bichromate de nickel pourvu que ces sels soient solubles dans la quantité d'eau susceptible d'être absorbée par le support.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention peut aussi être préparé par imprégnation directe de l'alumine activée à l'aide des solutions des composés de chrome et de nickel ci-dessus mentionnées. Dans ce cas, la transformation d'au moins une partie (70 % ou plus) de l'alumine en fluorure d'aluminium s'effectue lors de l'étape d'activation du catalyseur.

Les aluminés activées à utiliser pour la préparation du catalyseur selon la présente invention sont des produits bien connus, disponibles dans le commerce. Elles sont généralement préparées par calcination d'hydrates d'alumine à une température comprise entre 300 et 800 °C. Les aluminés activées, utilisables dans le cadre de la présente invention, peuvent contenir des teneurs importantes (jusqu'à 1000 ppm) de sodium sans que cela nuise aux performances catalytiques.

Le catalyseur selon l'invention peut contenir en poids de 0,5 à 20 % de chrome et de 0,5 à 20 % de nickel et, de préférence, entre 2 et 10 % de chacun des métaux dans un rapport atomique nickel/chrome compris entre 0,5 et 5, de préférence voisin de 1.

Avant de pouvoir catalyser la réaction de fluoration du F133a en F134a, le catalyseur selon l'invention doit être conditionné, c'est-à-dire transformé en constituants actifs et stables (aux conditions réactionnelles) par une opération préalable dite d'activation.

Ce traitement peut être réalisé soit "in situ" (dans le réacteur de fluoration) ou bien dans un appareillage adéquat conçu pour résister aux conditions d'activation. Celle-ci comprend généralement les étapes suivantes :

- séchage à basse température (100 à 150 °C, de préférence 110 à 120 °C) en présence d'air ou d'azote,
- séchage à haute température (350 à 450 °C, de préférence 390 à 410 °C) sous azote,
- fluoration à basse température (180 à 300 °C, de préférence à 200 °C environ) au moyen d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'azote, en contrôlant la teneur en HF de façon que la température ne dépasse pas 300 °C, et
- finition sous courant d'acide fluorhydrique pur à une température pouvant aller jusqu'à 450 °C.

Pendant cette opération, les précurseurs catalytiques (halogénures de nickel et de chrome, chromate ou bichromate de nickel, oxyde de chrome) sont transformés en fluorures et/ou oxyfluorures correspon-

dants, ce qui entraîne un dégagement d'eau et/ou d'acide chlorhydrique.

L'analyse chimique des éléments (chrome, nickel, fluor, aluminium, oxygène), après cette activation, permet de vérifier la composition minérale du catalyseur selon l'invention

Les conditions opératoires de synthèse du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (F134a) par fluoration du chloro-1-trifluoro-2,2,2 éthane (F133a) en phase gazeuse à l'aide d'acide fluorhydrique en présence du catalyseur selon l'invention, sont les suivantes :

- a) Le catalyseur peut fonctionner soit en lit fluidisé, soit en lit fixe. On préfère le second mode de fonctionnement car la réaction s'avère pratiquement athermique.
- b) La température de réaction dépend de la pression de fonctionnement. A pression atmosphérique la température de réaction est comprise entre 300 et 375 °C et, de préférence, comprise entre 330 et 360 °C ; à plus haute pression (vers 15 bars absolus), la température optimale est comprise entre 350 et 420 °C et, de préférence, comprise entre 375 et 410 °C.
- c) Le rapport molaire HF/F 133a peut varier entre 1 et 20, mais de préférence entre 2 et 5.
- d) Le temps de contact, calculé comme le temps de passage des gaz (dans les conditions réactionnelles) à travers le volume de catalyseur en vrac, est compris entre 2 et 30 secondes. Il est de préférence compris entre 3 et 5 secondes sous pression atmosphérique et entre 5 à 25 secondes sous plus forte pression (vers 15 bars absolus).
- e) L'addition d'oxygène pour maintenir l'activité catalytique n'est pas obligatoire et dépend des conditions de fonctionnement du catalyseur. Dans des conditions qui fournissent la productivité la plus élevée, et lorsque l'on désire une durée de vie compatible avec une application industrielle, la régénération continue ou discontinue du catalyseur peut être réalisée en présence d'oxygène ; sa concentration dans les gaz (réactifs ou inerte) doit alors être suffisante pour entraîner la combustion des produits carbonés responsables de la désactivation.
- f) La pression de fonctionnement est comprise entre 1 et 20 bars absolus, de préférence comprise entre 12 et 16 bars absolus.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

1A - PREPARATION ET ACTIVATION DU CATALYSEUR

Dans un évaporateur rotatif, on place 250 ml d'un support contenant en poids 73 % de fluorure d'aluminium et 27 % d'alumine, obtenu dans une étape précédente par fluoration d'alumine GRACE® HSA en lit fluidisé vers 300 °C à l'aide d'air et d'acide fluorhydrique (concentration volumique de 5 à 10 % de cet acide dans l'air). L'alumine GRACE® HSA de départ présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

- forme : billes de 1-2 mm de diamètre
- surface BET : 223 m²/g
- volume poreux : 1,2 cm³/g [pour les rayons de pores compris entre 4 nm et 63 µm (40 Å et 63 microns)]
- teneur en sodium : 900 ppm

On prépare par ailleurs deux solutions aqueuses séparées :

- a) solution chromique additionnée de chlorure de nickel contenant :

- anhydride chromique	12,5 g
- chlorure de nickel hexahydraté	29 g
- eau	40 g

- b) solution méthanolique contenant :

- méthanol	17,8 g
- eau	50 g

Le mélange de ces deux solutions est ensuite introduit, à température ambiante sous pression atmosphérique et en 45 minutes environ, sur le support en agitation. Le catalyseur est alors séché sous courant d'azote, en lit fluidisé, vers 110 °C pendant 4 heures.

On charge 100 ml (72 g) de catalyseur sec dans un réacteur tubulaire en INCONEL® de diamètre intérieur 27 mm et l'on monte la température à 120 °C sous courant d'azote, à pression atmosphérique. On maintient ce traitement pendant 15 heures puis on remplace l'azote par de l'air à la même température pendant 4 heures. La température est ensuite portée à 400 °C sous courant d'azote, puis maintenue pendant 14 heures (durée de chauffage comprise).

La température est ensuite ramenée à 200 °C sous courant d'azote pendant 15 heures et l'on remplace alors progressivement l'azote par de l'acide fluorhydrique en veillant à ce que l'augmentation de température n'excède pas 95 °C.

On monte enfin la température à 450 °C sous courant d'acide fluorhydrique pur (1 mole/heure) pendant 6 heures.

On redescend finalement à 350 °C (sous courant d'azote) pour démarrer le test catalytique. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur ainsi séché et activé sont les suivantes :

- composition chimique (pondérale)	
. fluor	61,6 % (≥ 95 % AlF_3)
. aluminium	27,5 %
. nickel	3,6 %
. chrome	2,9 %
. oxygène	4,4 %

- propriétés physiques :	
. surface BET :	15,9 m ² /g
. volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 μm (40 Å et 63 microns) :	0,430 cm ³ /g
. surface des pores de rayon supérieur à 4 nm (40 Å) :	16,0 m ² /g
. surface des pores de rayon supérieur à 25 nm (250 Å) :	6,1 m ² /g
. surface des pores de rayon compris entre 5 et 25 nm (50 et 250 Å) :	6,1 m ² /g

1B - FLUORATION DU F133a EN F134a

Les performances du catalyseur ont été testées dans les conditions opératoires suivantes, sans addition d'oxygène :

- volume de catalyseur (en vrac)	75 ml
- température	350 °C
- pression	atmosphérique
- débit d'acide fluorhydrique	1,09 moles/h
- débit de F133a	0,26 moles/h

c'est-à-dire un rapport molaire HF/F 133a = $4,2 \pm 0,3$ et un temps de contact de $3,9 \pm 0,2$ secondes dans les conditions réactionnelles.

Les gaz issus de la réaction sont débarrassés des hydracides par lavage à l'eau, puis séchés et analysés par C.P.V.

Le tableau 1 ci-après rassemble les principaux résultats obtenus au cours d'un test de 402 heures de fonctionnement continu sur cette même charge de catalyseur.

TABLEAU 1

Durée cumulée de fonctionnement (heures)	RESULTATS OBTENUS		
	Taux de conversion du F133a (%)	Sélectivité en F134a (%)	Productivité en F 134a (grammes/heure par litre de catalyseur)
42	20,4	99,0	75
114	21,0	99,0	76
228	21,0	98,6	73
282	21,1	98,6	71
348	20,9	99,0	75
402	21,5	99,1	76

EXEMPLE 2**2A - PREPARATION ET ACTIVATION DU CATALYSEUR**

On opère comme dans l'exemple 1A, mais en remplaçant l'anhydride chromique par le trichlorure de chrome hexahydraté et en supprimant le méthanol.

On prépare une seule solution aqueuse contenant :

- trichlorure de chrome hexahydraté	33,3 g
- chlorure de nickel hexahydraté	29 g
- eau	112 g

et l'on imprègne 250 ml du même support avec cette solution, en une heure.

Le reste du traitement de séchage et d'activation est identique à celui décrit dans l'exemple 1A.

La composition chimique pondérale du catalyseur activé est la suivante :

- fluor	61,9 %
- aluminium	27,9 %
- nickel	3,6 %
- chrome	3 %
- oxygène	3,6 %

Ses propriétés physiques sont les suivantes :

. surface BET :	36,1 m ² /g
. volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 μm (40 Å et 63 microns) :	0,441 cm ³ /g
. surface des pores de rayon supérieur à 4 nm (40 Å) :	35,5 m ² /g
. surface des pores de rayon supérieur à 25 nm (250 Å) :	4,3 m ³ /g
. surface des pores de rayon compris entre 5 et 25 nm (50 et 250 Å) :	20,1 m ² /g

2B - FLUORATION DU F133a EN F134a

Ce catalyseur a été testé dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'exemple 1B. Les résultats obtenus au cours d'un essai de 123 heures en fonctionnement continu, sans addition

d'oxygène, sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Durée cumulée de fonctionnement (heures)	RESULTATS OBTENUS		
	Taux de conversion du F 133a (%)	Sélectivité en F 134a (%)	Productivité en F 134a (grammes/heure par litre de catalyseur)
23	21,2	98,6	73
41	20,8	98,6	75
58	20,9	98,6	75
123	20,4	98,5	73

EXEMPLE 3 (comparatif) - CATALYSEUR AU CHROME SANS NICKEL

Le catalyseur a été préparé et activé en opérant exactement comme décrit dans l'exemple 1A, mais en supprimant les 29 g de chlorure de nickel hexahydraté dans la solution aqueuse a).

La composition chimique du catalyseur activé est la suivante :

- fluor	63,3 %
- aluminium	30,1 %
- chrome	3,5 %
- oxygène	3,1 %

Ses propriétés physiques sont les suivantes :

. surface BET :	18,6 m ² /g
. volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 µm (40 Å et 63 microns) :	0,438 cm ³ /g
. surface des pores de rayon supérieur à 4 nm (40 Å) :	21,3 m ² /g
. surface des pores de rayon supérieur à 25 nm (250 Å) :	5,9 m ² /g
. surface des pores de rayon compris entre 5 et 25 nm (50 et 250 Å) :	9,8 m ² /g

Ce catalyseur a été testé dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans l'exemple 1B. Les résultats obtenus au cours d'un essai de 126 heures en marche continue, sans addition d'oxygène, sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

Durée cumulée de fonctionnement (heures)	RESULTATS OBTENUS		
	Taux de conversion du F 133a (%)	Sélectivité en F 134a (%)	Productivité en F 134a (grammes/heure par litre de catalyseur)
24	20,4	98,0	72
48	18,1	98,3	64
73	17,9	98,9	63
98	16,9	98,8	60
126	15,5	98,1	54

La comparaison de ces résultats avec ceux des tableaux 1 et 2 permet de conclure que l'association nickel-chrome selon l'invention est plus active et surtout plus stable dans le temps.

EXEMPLE 4**5 4A - PREPARATION ET ACTIVATION DU CATALYSEUR**

On procède comme dans l'exemple 1A (même support) en modifiant comme suit les proportions des deux solutions aqueuses.

a) solution chromique de chlorure de nickel contenant :

- anhydride chromique	25 g
- chlorure de nickel hexahydraté	58 g
- eau	40 g

b) solution méthanolique contenant :

- méthanol	17,8 g
- eau	30 g

Le séchage et l'activation du catalyseur sont ensuite strictement conduits comme indiqué dans l'exemple 1A.

Les propriétés physico-chimiques du catalyseur ainsi obtenu sont les suivantes :

- composition chimique (pondérale)	
. fluor	58,4 %
. aluminium	24,6 %
. nickel	6,8 %
. chrome	5,1 %
. oxygène	5,1 %

- propriétés physiques	
. surface BET	15,1 m ² /g
. volume des pores d'un rayon compris entre 4 nm et 63 µm (40 Å et 63 microns)	0,382 cm ³ /g
. surface des pores de rayon supérieur à 4 nm (40 Å)	20 m ² /g
. surface des pores de rayon supérieur à 25 nm (250 Å)	7,7 m ² /g
. surface des pores de rayon compris entre 5 et 25 nm (50 et 250 Å)	8,2 m ² /g

45 4B - FLUORATION DU F133a EN F134a

Les performances du catalyseur ont été testées dans les conditions opératoires suivantes :

- volume de catalyseur (en vrac)	175 ml
- température	350 °C
- pression (absolue)	12 bars
- débit d'acide fluorhydrique	5,35 moles/h
- débit de F133a	2,67 moles/h

Un rapport molaire HF/F133a compris entre 2 et 2,4, et un temps de contact compris entre 16,5 et 17,9 secondes, ont été maintenus au cours de cet essai.

Les gaz issus de la réaction sont détendus à pression atmosphérique, débarrassés des hydracides par lavage à l'eau, puis séchés et analysés par CPV.

Le tableau 4 ci-après rassemble les principaux résultats obtenus au cours d'un test de 54 heures de fonctionnement continu sur cette même charge de catalyseur.

TABLEAU 4

Durée cumulée de fonctionnement (heures)	RESULTATS OBTENUS		
	Taux de conversion du F 133a (%)	Sélectivité en F 134a (%)	Productivité en F 134a (grammes/heure par litre de catalyseur)
12,5	13,8	97,3	205
29,5	13,4	97,4	210
36,5	13,3	97,2	206
53,5	13,3	97,4	210

Revendications

- Procédé de fabrication du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (F134a) par fluoration catalytique du chloro-1-trifluoro-2,2,2 éthane (F133a) à l'aide d'acide fluorhydrique gazeux anhydre, caractérisé en ce que l'on utilise un catalyseur mixte composé d'oxydes, halogénures et/ou oxyhalogénures de nickel et de chrome déposés sur un support constitué de fluorure d'aluminium ou d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur pondérale du catalyseur en nickel et en chrome est comprise entre 0,5 et 20 % pour chaque métal, le rapport atomique nickel/chrome étant compris entre 0,5 et 5, de préférence voisin de 1.
- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur est comprise entre 2 et 10 % pour chaque métal.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support peut contenir jusqu'à 1000 ppm de sodium.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 300 et 420 °C, de préférence entre 330 et 410 °C.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la pression de fonctionnement est comprise entre 1 et 20 bars, de préférence entre 12 et 16 bars absolus.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport molaire HF/F 133a est compris entre 1 et 20, de préférence entre 2 et 5.
- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le temps de contact, calculé dans les conditions réactionnelles, est compris entre 2 et 30 secondes, de préférence entre 5 et 25 secondes.

Claims

- Process for the manufacture of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (F134a) by catalytic fluorination of 1-chloro-2,2,2 trifluoroethane (F133a) with the aid of anhydrous gaseous hydrofluoric acid, characterized in that a mixed catalyst is employed, composed of nickel and chromium oxides, halides and/or oxyhalides deposited on a support consisting of aluminium fluoride or of a mixture of aluminium fluoride and alumina.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the weight content of nickel and chromium in the catalyst is between 0.5 and 20 % for each metal, the nickel/chromium atomic ratio being between 0.5 and 5, preferably close to 1.
- 5 3. Process according to Claim 2, characterized in that the content is between 2 and 10 % for each metal.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the support may contain up to 1000 ppm of sodium.
- 10 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the reaction temperature is between 300 and 420 °C, preferably between 330 and 410 °C.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the operating pressure is between 1 and 20 bars, preferably between 12 and 16 bars absolute.
- 15 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the HF/F133a molar ratio is between 1 and 20, preferably between 2 and 5.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the contact time, calculated under the reaction conditions, is between 2 and 30 seconds, preferably between 5 and 25 seconds.
- 20

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Herstellung von 1,1,1,2-Tetrafluorethan (F134a) durch die katalytische Fluorierung von 1-Chlor-2,2,2-trifluorethan (F133a) mit Hilfe von wasserfreier gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischkatalysator verwendet wird, der aus Nickel- und Chromoxyden, -halogeniden und/oder -oxyhalogeniden besteht, die auf einem Trägermaterial aus Aluminiumfluorid oder aus einem Gemisch von Aluminiumfluorid und Aluminiumoxyd abgeschieden sind.
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Nickels oder des Chroms im Katalysator für jedes der Metalle zwischen 0,5 und 20 % beträgt, wobei das Atomverhältnis Nickel/Chrom zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise nahezu 1 beträgt.
- 35 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil für jedes der Metalle zwischen 2 und 10 % beträgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial bis zu 1000 ppm Natrium enthalten kann.
- 40 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 300 und 420 °C, vorzugsweise zwischen 330 und 410 °C beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der absolute Arbeitsdruck zwischen 1 und 20 bar, vorzugsweise zwischen 12 und 16 bar beträgt.
- 45 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis HF/F133a zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 2 und 5 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die für die gegebenen Reaktionsbedingungen berechnete Kontaktzeit zwischen 2 und 30 Sekunden, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Sekunden beträgt.
- 50

TRANSLATION

(19) **European Patent Office**

(11) Publication number

0 486 333 B1

(12)

EUROPEAN PATENT FASCICLE

(45) Date of publication
of patent fascicle : **14.12.94**

(51) Int. Cl⁶ : **C07C 19/08, C07C 17/20**

(21) Application number : **91402668.7**

(22) Application date : **07.10.91**

The file contains technical information presented after filing of the application which is not included in the present fascicle.

(54) **Process for manufacturing 1,1,1,2-tetrafluoroethane**

(30) Priority : **13.11.90 FR 9014043**

(43) Publication date of the application
20.05.92 Bulletin 92/12

(43) Publication date of the application
09.29.1993 Bulletin 1993/39

(45) Mention of Patent issuance
14.12.94 Bulletin 94/50

(84) Designated Contracting States
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU
NL SE**

(75) Documents cited :

EP-A- 0 331 991	WO-A- 90/08755
FR-A- 2 014 711	FR-A- 2 433 500
US-A- 3 787 331	US-A- 3 793 229
US-A- 4 147 733	

(73) Assignee : **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8 Cours Michelet
La Defense 10
F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventors :

- **Cheminal, Bernard**
"La Riviere" Orlenas
F-69530 Brignais (F)
- **LaCroix, Eric**
52 Rue Laennec
F-69008 Lyon (FR)
- **Lantz, Andre**
Domaine de la Hetraie

It is recalled that : Within a time period of nine months from the date of publication of the mention of issuance of the European Patent, any person can oppose the granted European Patent, at the European Patent Office. The opposition must be in written form and well motivated. It will take effect only after payment of the opposition fee (art. 99(1) European Patent Convention).

Description

The present invention relates to the manufacture of 1,1,1,2-tetrafluoroethane by catalytic fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane in the gaseous phase using hydrogen fluoride.

1,1,1,2-tetrafluoroethane (which is known in the art under the designation F134a) is a potentially interesting compound for replacing dichlorodifluoromethane (F12) which is presently used as a refrigerant fluid, but which is suspected of contributing to the weakening of the stratospheric ozone layer. Research is presently being carried out to develop economic processes for the commercial production of F134a, one of these being the fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (known in the art as F133a).

The catalytic fluorination in the gas phase of chlorinated or brominated hydrocarbons using hydrogen fluoride is a known method for obtaining fluorinated hydrocarbons.

Thus, US patent 2 744 147 describes an alumina-based catalyst which is promoted by a metal (cobalt, nickel or chromium) and its use in a fluidized bed for the fluorination of haloalkanes comprising 1 or 2 carbon atoms at least one of which carries at least two halogen atoms having an atomic number equal to or smaller than 35, at least one of said halogen atoms being chlorine or bromine.

The same is true for US patent 2 744 148 which describes an alumina-based catalyst which is promoted by a metal (chromium, cobalt, nickel copper or palladium) and its use for the fluorination of haloalkanes into highly fluorinated products. This patent also describes a process for activating the catalyst and to convert part of the alumina into basic aluminum fluorides.

No information is given in these US patents regarding the useful life of these catalytic formulations over time. Furthermore, no example describes the fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane, a fluorination which presents the particularity of being an equilibrium reaction leading to partial conversions of the starting materials and in which, the formation of unsaturated compounds leads to fouling of the catalysts by coke deposits, which reduces their useful life.

US patent 3 514 253 describes catalysts based on aluminum fluoride impregnated with salts of copper, cobalt, chromium or nickel, and their use in the fluorination of aromatic compounds (trichlorobenzene) or cyclic compounds (octachlorocyclopentene).

The fluorination process described in US patent 4 147 733 for manufacturing 1,1,1-trifluoroethane or difluoromethane in the presence of aluminum, chromium and/or nickel fluorides, is characterized in that steam is added to the reagents. This process does not apply to 1,1,1,2-tetrafluoroethane whose chlorinated precursor (1-chloro-2,2,2-trifluoroethane) can react with water under the operating conditions described.

French patent 2 014 711 claims a process for fluorination of halo-alkanes, in particular that of 1,1,2-trichloro-1,1,2-trifluoro ethane into symmetrical 1,2-dichloro-1,1,2-tetrafluoro ethane using a catalyst constituted from aluminum fluoride and small quantities of iron, chromium and optionally nickel compounds; this catalyst is also useful for the chlorofluorination of ethylene. In the first reaction, the $\text{NiF}_2/\text{AlF}_3$ catalyst is found to be more active than the mixed catalyst $(\text{NiF}_2 + \text{CrF}_3)/\text{AlF}_3$ (see tests N° 2 and 6 in Table 1 on page 9). For the same type of fluorination, US patent 3 793 229 describes the use of zinc, chromium and nickel catalysts supported on AlF_3 , and US patent 3 787 331 that of manganese, chromium and optionally nickel catalysts supported on AlF_3 . None of these patents makes any mention of the 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane fluorination reaction.

Patent application WO 89/10341 claims a process for fluorination of saturated or unsaturated compounds in the presence of a very pure alumina catalyst (containing less than 100 ppm sodium, and porous), which serves as support for metal fluorides (nickel, cobalt, iron, manganese, chromium, copper or silver). This technique, which requires a high purity catalyst, leads in particular to high selectivities in 1,1,1,2-tetrafluoroethane but often lower than 97.5 %, and to a productivity often less than 65 g/hour per liter of catalyst.

Patent SU 466 202 describes a method for fluorination of vinyl chloride in the presence of a catalyst constituted from aluminum fluoride, nickel fluoride and chromium oxide. There is no mention of the method for preparing the catalyst, nor of its useful life, nor specially on its activity in the synthesis of 1,1,1,2-tetrafluoroethane.

Patent applications EP 0 328 127 and 0 331 991 specifically relate to the manufacture of 1,1,1,2-tetrafluoroethane by catalytic fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane in the gas phase using hydrogen fluoride. According to document EP 0 328 127, the operation is carried out in the presence of oxygen using a catalyst comprising a metal chosen in the group constituted by Co, Mn, Ni, Pd, Ag and Ru on an aluminum fluoride support. In the process of document EP 0 331 991, the catalyst used comprises a metal from the groups VIII, VIIB, IIIB, IB or a metal having an atomic number from 58 to 71, on an aluminum fluoride or carbon support. Example 5 in this last document shows that with a nickel catalyst, at 350°C with a contact time of 30 seconds and a HF/F133a molar ratio of 10, the F133a degree of conversion is only 8 % and the F134a selectivity only 86.3 %; an increase in temperature (400 and 425°C in examples 6 and 7) increases the F133a degree of conversion but does not substantially modify the F134a selectivity which remains about 85 %.

Patent application WO 90/08755 describes a catalytic process for the production of 1,1,1,2-tetrafluoroethane by reaction of trichloroethylene with HF in a unique reactor fed with trichloroethylene and recycled 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane. The catalyst comprises at least one metal chosen in groups VIIB, VIIB, IIIB, IB and the metals having an atomic number from 58 to 71, said metal being preferably deposited on an aluminum fluoride or carbon support.

It has now been found that it is possible to obtain a very high F134a selectivity (close to 100 %), by using a mixed catalyst based on nickel and chromium.

The invention thus has as its object a process for manufacturing 1,1,1,2-tetrafluoroethane (F134a) by catalytic fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (F133a) in the gas phase using anhydrous hydrogen fluoride, wherein a mixed catalyst is used composed of nickel and chromium oxides, halides and/or oxyhalides deposited on a support constituted from aluminum fluoride or a mixture of aluminum fluoride and alumina.

This catalyst can be prepared in a known manner from activated alumina. The latter can, in a first step, be transformed into aluminum fluoride or a mixture of aluminum fluoride and alumina by fluorination with air and hydrogen fluoride, the degree of transformation of alumina into aluminum fluoride depends essentially on the fluorination temperature (in general between 200 and 450°C). The support is then impregnated with aqueous chromium and nickel salt solutions or with aqueous solutions of chromic acid, nickel salt and methanol (serving as a chromium based reducing agent).

The preferred nickel and chromium salts are the chlorides, but it is also possible to use other salts such as the oxalates, formates, acetates, nitrates and sulfates or nickel dichromate, provided these salts are soluble in the quantity of water which can be absorbed by the support.

The catalyst used in the process of the invention can also be prepared by direct impregnation of activated alumina with the solutions of chromium and nickel cited above. In this case, transformation of at least part of the alumina (70 % or more) into aluminum fluoride is effected during the catalyst activation step.

The activated aluminas used to prepare the catalyst of the present invention are well known products which are commercially available. They are generally prepared by calcination of alumina hydrates at a temperature comprised between 300 and 800°C. The activated aluminas, which can be used within the scope of the present invention, may contain significant quantities (up to 1000 ppm) of sodium without any harmful effect on the catalytic performance.

The catalyst of the invention may contain, by weight, 0.5 to 20 % chromium and 0.5 to 20 % nickel and, preferably, between 2 and 10 % of each of the metals with a nickel/chromium atomic ratio comprised between 0.5 and 5, preferably close to 1.

Before it can catalyze the fluorination of F133a into F134a, the catalyst of the invention must be conditioned, i.e. transformed into active and stable (at the reaction conditions) components using a prior so-called activation operation.

This treatment can be effected "in situ" (in the fluorination reactor) or in appropriate apparatus designed to resist the activation conditions. This operation usually comprises the following steps :

- drying at low temperature (100 to 150°C, preferably 110 to 120°C) in the presence of air or nitrogen,
- drying at elevated temperature (350 to 450 °C, preferably 390 to 410°C) under nitrogen,
- fluorination at low temperature (180 to 300°C, preferably at about 200°C) using a mixture of hydrogen fluoride and nitrogen, and controlling the HF content so that the temperature does not exceed 300°C, and
- finishing under a stream of pure hydrogen fluoride at a temperature which can go up to 450°C.

During this operation, the catalyst precursors (nickel and chromium halides, nickel chromate or dichromate, chromium oxide) are transformed into the corresponding fluorides and/or oxyfluorides, which leads to liberation of water and/or of hydrogen chloride.

Chemical analysis of the elements (chromium, nickel, fluorine, aluminum, oxygen), after this activation, makes it possible to verify the inorganic composition of the catalyst according to the invention.

The operating conditions for the synthesis of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (F134a) by fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (F133a) in the gas phase using hydrogen fluoride in the presence of a catalyst according to the invention are as follows :

- a) The catalyst can operate either as a fluidized bed or as a fixed bed. The second method of operation is preferred because the reaction is found to be practically athermal.
- b) The reaction temperature depends on the operating pressure. At atmospheric pressure, the reaction temperature is comprised between 300 and 375°C and, preferably, comprised between 330 and 360°C; at higher pressure (towards 15 bar absolute), the optimum temperature is comprised between 350 and 420°C and, preferably, between 375 and 410°C.
- c) The HF/F133a molar ratio can vary between 1 and 20, but preferably between 2 and 5.
- d) The contact time, calculated as the passage time of the gases (under the reaction conditions) through the bulk volume of catalyst, is comprised between 2 and 30 seconds. It is preferably comprised between 3 and 5 seconds at atmospheric pressure and between 5 and 25 seconds under higher pressure (towards 15 bar absolute).
- e) Addition of oxygen to maintain the catalytic activity is not essential and depends on the catalyst operating conditions. Under the conditions which provide the highest productivity, and when a useful life compatible with commercial production is desired, the continuous or discontinuous regeneration of the catalyst can be carried out in the presence of oxygen; its concentration in the gases (reagents or inert) must then be sufficient to effect the combustion of the carbon type products responsible for its de-activation.
- f) The operating pressure is comprised between 1 and 20 bars absolute, preferably comprised between 12 and 16 bars absolute.

The following examples illustrate the invention without limiting it.

EXAMPLE 1

1A - PREPARATION AND ACTIVATION OF THE CATALYST

250 ml of a support containing 73 % aluminum fluoride and 27 % alumina, obtained in a preceding step by fluorination of GRACE® HSA alumina in a fluidized bed at about 300°C with air and hydrogen fluoride (volumetric concentration about 5 to 10 % of the acid in air), are placed in a rotating evaporator. The starting GRACE® HSA alumina has the following physico-chemical properties :

- in the form of spheres 1-2 mm diameter
- BET surface area : 223 m²/g
- pore volume : 1.2 cm³/g [for pore radii comprised between 4 nm and 63 µm (between 40Å and 63 microns)]
- sodium content : 900 ppm.

Two separate aqueous solutions are prepared :

a) a chromic solution containing nickel chloride :

- chromic anhydride	12.5 g
- nickel chloride hexahydrate	29 g
- water	40 g

b) methanol solution containing :

- methanol	17.8 g
- water	50 g

The mixture of these two solutions is then introduced, at ambient temperature under atmospheric pressure and over a period of about 45 minutes, onto the support under agitation. The catalyst is the dried under a stream of nitrogen, in a fluidized bed, at about 110°C for 4 hours.

100 ml (72 g) of dry catalyst are introduced into a tubular INCONEL® reactor having an internal diameter of 27 mm, and the temperature is raised to 120°C under a nitrogen flow, at atmospheric pressure. This treatment is continued for 15 hours, then the nitrogen is replaced by air at that same temperature for 4 hours. The temperature is then raised to 400°C under a nitrogen stream, and maintained at this temperature for 14 hours (including the heating time).

The temperature is then reduced to 200°C under a nitrogen stream for 15 hours and the nitrogen is progressively replaced with hydrogen fluoride while making sure that the temperature rise does not exceed 95°C.

The temperature is increased to 450°C under a pure hydrogen fluoride flow (1 mole/hour) for 6 hours.

The temperature is finally reduced to 350°C (under a nitrogen flow) to start the catalytic test. The physico-chemical properties of the so dried and activated catalyst are as follows :

	- Chemical composition by weight
- fluorine	61.6 % (• 95 % AlF_3)
- aluminum	27.5 %
- nickel	3.6 %
- chromium	2.9 %
- oxygen	4.4 %

- Physical properties	
- BET surface area	15.9 m^2/g
- volume of pores with radii between 4 nm and 63 μm (40 Å and 63 microns)	0.430 cm^3/g
- surface area of pores with radii greater than 4 nm (40 Å)	16.0 m^2/g
- surface area of pores with radii greater than 25 nm (250 Å)	6.1 m^2/g
- surface area of pores with radii comprised between 5 and 25 nm (50 to 250 Å)	6.1 m^2/g

1B - FLUORINATION OF F133a INTO F134a

The performance of the catalyst was tested under the following operating conditions, with addition of oxygen :

- catalyst volume (in bulk)	75 ml
- temperature	350°C
- pressure	atmospheric
- hydrogen fluoride flowrate	1.09 moles/h
- F133a flowrate	0.26 moles/h

i.e. a $\text{HF}/\text{F133a}$ molar ratio = 4.2 ± 0.3 and a contact time of 3.9 ± 0.2 seconds under the reaction conditions.

The gases exiting from the reaction are separated from the halogen acids by washing with water, then dried and analyzed by C.P.V.

Table 1 below summarizes the major results obtained during a 402 hour continuous operation test on this same load of catalyst.

TABLE 1

Cumulative period of operation (hours)	RESULTS OBTAINED		
	Degree of F133a Conversion (%)	F134a selectivity (%)	F134a productivity g/h per liter of catalyst
42	20.4	99.0	75
114	21.0	99.0	76
228	21.0	98.6	73
282	21.1	98.6	71
348	20.9	99.0	75
402	21.5	99.1	76

EXAMPLE 2**2A - PREPARATION AND ACTIVATION OF CATALYST**

The procedure of example 1A is repeated except that chromic anhydride is replaced with chromium trichloride and the methanol is eliminated.

A single aqueous solution is prepared containing :

- chromium trichloride hexahydrate	33.3 g
- nickel trichloride hexahydrate	29 g
- water	112 g

and 250 ml of the same support are impregnated with this solution over 1 hour.

The remainder of the treatment is identical to that in example 1A

The activated catalyst has the following chemical composition by weight :

- fluorine	61.9 %
- aluminum	27.9 %
- nickel	3.6 %
- chromium	3 %
- oxygen	3.6 %

Its physical properties are as follows :

- BET surface area	36.1 m ² /g
- volume of pores with radii between 4 nm and 63 μ m (40 Å and 63 microns)	0.441 cm ³ /g
- surface area of pores with radii greater than 4 nm (40 Å)	35.5 m ² /g
- surface area of pores with radii greater than 25 nm (250 Å)	4.3 m ² /g
- surface area of pores with radii comprised between 5 and 25 nm (50 to 250 Å)	20.1 m ² /g

2B - FLUORINATION OF F133a INTO F134a

The catalyst was tested under the same operating conditions as those described in example 1B. The results obtained during a 123 hours test of continuous operation, without addition of oxygen, are summarized in Table 2 below.

TABLE 2

Cumulative period of operation (hours)	RESULTS OBTAINED		
	Degree of F133a Conversion (%)	F134a selectivity (%)	F134a productivity g/h per liter of catalyst
23	21.2	98.6	73
41	20.8	98.6	75
58	20.9	98.6	75
123	20.4	98.5	73

EXAMPLE 3 (Comparative) - CHROMIUM CATALYST WITHOUT NICKEL

The catalyst was prepared and activated by operating exactly like in example 1A, but by eliminating the 29 g of nickel chloride hexahydrate in aqueous solution a).

The chemical composition of the activated catalyst is as follows :

- fluorine	63.3 %
- aluminum	30.1 %
- chromium	3.5 %
- oxygen	3.1 %

Its physical properties are as follows :

- BET surface area	18.6 m ² /g
- volume of pores with radii between 4 nm and 63 μ m (40 Å and 63 microns)	0.438 cm ³ /g
- surface area of pores with radii greater than 4 nm (40 Å)	21.3 m ² /g
- surface area of pores with radii greater than 25 nm (250 Å)	5.9 m ² /g
- surface area of pores with radii comprised between 5 and 25 nm (50 to 250 Å)	9.8 m ² /g

The catalyst was tested under the same operating conditions as those described in example 1B. The results obtained during a 126 hours test of continuous operation, without addition of oxygen, are summarized in Table 3 below.

TABLE 3

Cumulative period of operation (hours)	RESULTS OBTAINED		
	Degree of F133a Conversion (%)	F134a selectivity (%)	F134a productivity g/h per liter of catalyst
24	20.4	98.0	72
48	18.1	98.3	64
73	17.9	98.9	63
98	16.9	98.8	60
126	15.5	98.1	54

Comparison of these results with those of Tables 1 and 2 makes it possible to conclude that the nickel-chromium association according to the invention is more active and specially more stable over time.

EXAMPLE 4**4A - PREPARATION AND ACTIVATION OF CATALYST**

The procedure of example 1A is repeated (same support) except that the proportions of the two aqueous solutions are modified as follows :

a) a chromic solution containing nickel chloride :

- chromic anhydride	25 g
- nickel chloride hexahydrate	58 g
- water	40 g

b) methanol solution containing :

- methanol	17.8 g
- water	30 g

Drying and activation of the catalyst are then strictly carried out as described in example 1A.

The physico-chemical properties of the catalyst so obtained are the following :

	- Chemical composition by weight
- fluorine	58.4 %
- aluminum	24.6 %
- nickel	6.8 %
- chromium	5.1 %
- oxygen	5.1 %

- Physical properties	
- BET surface area	15.1 m ² /g
- volume of pores with radii between 4 nm and 63 µm (40 Å and 63 microns)	0.382 cm ³ /g
- surface area of pores with radii greater than 4 nm (40 Å)	20 m ² /g
- surface area of pores with radii greater than 25 nm (250 Å)	7.7 m ² /g
- surface area of pores with radii comprised between 5 and 25 nm (50 to 250 Å)	8.2 m ² /g

4B - FLUORINATION OF F133a INTO F134a

The performance of the catalyst was tested under the following operating conditions :

- catalyst volume (in bulk)	175 ml
- temperature	350°C
- pressure (absolute)	12 bars
- hydrogen fluoride flowrate	5.35 moles/h
- F133a flowrate	2.67 moles/h

A HF/F133a molar ratio comprised between 2 and 2.4 and a contact time comprised between 16.5 and 17.9 seconds were maintained during this test.

The gases exiting from the reaction are separated from the halogen acids by washing with water, then dried and analyzed by C.P.V.

Table 4 below summarizes the major results obtained during a 54 hour continuous operation test on this same load of catalyst.

TABLE 4

Cumulative period of operation (hours)	RESULTS OBTAINED		
	Degree of F133a Conversion (%)	F134a selectivity (%)	F134a productivity g/h per liter of catalyst
12.5	13.8	97.3	205
29.5	13.4	97.4	210
36.5	13.3	97.2	206
53.5	13.3	97.4	210

Claims

1) Process for manufacturing 1,1,1,2-tetrafluoroethane (F134a) by catalytic fluorination of 1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (F133a) in the gas phase using anhydrous hydrogen fluoride, wherein a mixed catalyst is used composed of nickel and chromium oxides, halides and/or oxyhalides deposited on a support constituted from aluminum fluoride or a mixture of aluminum fluoride and alumina.

2) Process according to claim 1, wherein the nickel and chromium content by weight is comprised between 0.5 and 20 % for each metal, the nickel/chromium atomic ratio being comprised between 0.5 and 5, preferably close to 1.

3) Process according to claim 2, wherein the content is comprised between 2 and 10 % for each metal.

4) Process according to any of the claims 1 to 3, wherein the support may contain up to 1000 ppm sodium.

5) Process according to any of the claims 1 to 4, wherein the reaction temperature is comprised between 300 and 420°C and, preferably, comprised between 330 and 410°C.

6) Process according to any of the claims 1 to 5, wherein the pressure is comprised between 1 and 20 bars, preferably between 12 and 16 bars absolute.

7) Process according to any of the claims 1 to 6, wherein the HF/F133a molar ratio is comprised between 1 and 20, preferably between 2 and 5.

8) Process according to any of the claims 1 to 7, wherein the contact time calculated under the reaction conditions, is comprised between 2 and 30 seconds, preferably between 5 and 25 seconds.

Translation : Language Services Unit
Running Fox Technologies, Inc.
A. Z. Fresco : 5/02/02